



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 269 296 A3

4(51) C 08 G 63/18

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

---

(21)	WPC 08 G / 307 842 3	(22)	12.10.87	(45)	28.08.89
------	----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels“, Friedrich-Engels-Straße 1, Premnitz, 1832, DD
(72)	Leckhard, Harald, Dipl.-Ing.; Otto, Brigitta, Dipl.-Chem.; Liehr, Hartmut, Dr. Dipl.-Chem.; Wuntke, Knut, Dr. Dipl.-Chem., DD

---

(54)	Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyalkylenterephthalat
------	--

---

(55) Synthesefaserstoff org., Chemiefaserherstellung, Veresterung, Wassergehalt, Reaktionswasserentfernung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyalkylenterephthalat. Die Erfindung betrifft die Veresterung von Dicarbonsäuren und Diolen, vorzugsweise von Terephthalsäure und Äthylenglykol oder Butylenglykol. Das Verfahren ist in der chemischen Industrie bei der Herstellung von Polyäthylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat anwendbar. Durch die erfindungsgemäße Einstellung der Reaktionsparameter bei der Veresterung von Terephthalsäure mit Äthylenglykol wird der Wasserabtrieb aus der Veresterungsphase entscheidend begünstigt, so daß Veresterungsprodukte sowohl mit hohem Umsatzgrad als auch mit hohem mittleren Polykondensationsgrad erhalten werden, die sich mit geringem apparativen, materialökonomischen und energetischen Aufwand zu Polykondensaten weiterverarbeiten lassen.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

BEST AVAILABLE COPY

**Patentanspruch:**

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyalkylterephthalat aus Dicarbonsäure und Alkandiolen durch stufenweise Veresterung im Temperaturbereich von  $T_0 = 533\text{K}$  bis  $T_1 = 548\text{K}$  und im Druckbereich von  $p_0 = 0,25\text{MPa}$  (Ü) bis  $p_1 = 0,04\text{MPa}$  (Ü) von der ersten bis zur letzten Veresterungsstufe, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt im Veresterungsprodukt zwischen 0,01 und 0,08 Ma.-% und in der Dampfphase auf das 500- bis 50fache, bezogen auf die Konzentration im Veresterungsprodukt, eingestellt wird, indem in einer Reaktorkaskade schrittweise Temperaturerhöhungen in einem Differenzbereich  $|\Delta T| = 3\text{--}15\text{K}$  mit Druckerniedrigungen in einem Differenzbereich  $|\Delta p| = 0,1\text{--}0,21\text{MPa}$  umgekehrt proportional so kombiniert werden, daß der Quotient der Absolutwerte

$$\frac{|\Delta T|}{|\Delta p|} \cdot \frac{|T_0 - T_1|}{|p_0 - p_1|} = 30 \text{ bis } 70 \frac{\text{K}}{\text{MPa}}$$

beträgt, worin  $T_0$  die Produkttemperatur in der ersten und  $T_1$  in der letzten sowie  $p_0$  den Systemdruck in der ersten und  $p_1$  in der letzten Veresterungsstufe darstellen, die im Veresterungsprodukt gebundenen Hydroxylendgruppen einen Wert von maximal  $1600\mu\text{Äqu/g}$  erreichen und die Reaktionszeit in der Veresterung mindestens 30% und höchstens 50%, bezogen auf die Gesamtreaktionszeit, beträgt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft die Veresterung bei der Herstellung von Polyalkylterephthalat aus Dicarbonsäuren und Diolen, vorzugsweise aus Terephthalsäure und Äthylenglykol oder Butylenglykol. Das Verfahren ist in der chemischen Industrie bei der Herstellung von Polyäthylterephthalat oder Polybutylterephthalat anwendbar.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Bei der Herstellung von Polyestern ist es bekannt, zur Erzielung hoher Veresterungsgrade die Veresterung unter Druckabsenkung (DE-OS 2711331, DE-OS 2338824, DE-OS 2414122) und Temperaturanhebung (DD-PS 206558) oder unter Druckanstieg (DE-OS 2403607) durchzuführen.

Während bei der Veresterung unter Druckanstieg Produkte mit hohen Veresterungsgraden erhalten werden, ist der mittlere Polykondensationsgrad nach Abschluß der Veresterung gering, wodurch erhöhte apparative und energetische Aufwendungen in den nachfolgenden Kondensationsstufen notwendig werden.

Die bekannten Verfahrensweisen zur Veresterung unter Druckabsenkung bei gleichzeitiger Temperaturanhebung weisen keine optimalen Verhältnisse auf, die geeignet sind, sowohl Produkte mit hohem Veresterungsgrad als auch hohem mittlerem Polykondensationsgrad bereits nach der Veresterung zu erhalten.

Diese Zielstellung soll mit einem kombinierten Veresterungs- und Polykondensationsverfahren durch die Steuerung des ungebundenen Alkandiolgehaltes im Veresterungsprodukt erreicht werden (DD-PS 235458).

Zur Optimierung der Veresterungsreaktion bei der diskontinuierlichen Herstellung von Polyestern wurde vorgeschlagen, die Veresterung unter gradueller Temperatureinwirkung in Abhängigkeit des Veresterungsgrades durchzuführen (EP-PA 104815), die Abführung der Reaktionsnebenprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit gemäß eines vorgegebenen Modells vorzunehmen (EP-PA 104814) und den Wassergehalt im Veresterungsprodukt auf maximal 100 ppm einzustellen (EP-PA 104813). Diese Verfahrensweise ist jedoch nur im diskontinuierlichen Regime praktikierbar und nicht auf den kontinuierlichen Veresterungsprozeß übertragbar. Außerdem werden lange Veresterungszeiten (EP-PA 104814, Beispiel 1) und hohe energetische und apparative Aufwendungen (EP-PA 104813) benötigt.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Veresterungsprodukten mit einem hohen Veresterungsgrad und hohem mittlerem Polykondensationsgrad bereits nach der Veresterung für einen verbesserten Verlauf der Polykondensationsreaktion.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Reaktionsfortschritt in der Veresterungsphase zugunsten der Polyveresterungsreaktion zu verschieben.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß bei der kontinuierlichen Herstellung von Polyalkylterephthalat aus Dicarbonsäuren und Alkandiolen durch stufenweise Veresterung im Temperaturbereich von  $T_0 = 533\text{K}$  bis  $T_1 = 548\text{K}$  und im Druckbereich von  $p_0 = 0,25\text{MPa}$  (Ü) bis  $p_1 = 0,04\text{MPa}$  (Ü) von der ersten bis zur letzten Veresterungsstufe der Wassergehalt im Veresterungsprodukt zwischen 0,01 und 0,08 Ma.-% und in der Dampfphase auf das 500- bis 50fache, bezogen auf die

AVAILABLE COPY

Konzentration im Veresterungsprodukt, eingestellt wird. Das geschieht dadurch, daß in einer Reaktorkaskade schrittweise Temperaturerhöhungen in einem Differenzbereich  $|\Delta T| = 3-15 \text{ K}$  mit Druckerniedrigungen in einem Differenzbereich  $|\Delta p| = 0,1-0,21 \text{ MPa}$  umgekehrt proportional so kombiniert werden, daß der Quotient der Absolutwerte

$$\frac{|\Delta T|}{|\Delta p|} = \frac{|T_0 - T_1|}{|p_0 - p_1|} = 30 \text{ bis } 70 \frac{\text{K}}{\text{MPa}}, \text{ beträgt.}$$

$T_0$  ist die Produkttemperatur in der ersten und  $T_1$  in der letzten sowie  $p_0$  der Systemdruck in der ersten und  $p_1$  in der letzten Veresterungsstufe.

Dabei erreichen die im Veresterungsprodukt gebundenen Hydroxylendgruppen einen Wert von maximal  $1600 \mu \text{ Äqu/g}$ . Die Reaktionszeit in der Veresterung beträgt mindestens 30 und höchstens 50 %, bezogen auf die Gesamtreaktionszeit. Durch die erfindungsgemäße Einstellung der Reaktionsparameter wird der Wasserabtrieb bei der Veresterung entscheidend begünstigt, so daß Veresterungsprodukte sowohl mit hohem Umsatzgrad als auch mit hohem mittlerem Polykondensationsgrad erhalten werden, die sich mit geringem apparativem, material-ökonomischem und energetischem Aufwand zu Polykondensaten weiterverarbeiten lassen.

#### Ausführungsbeispiel

Terephthalsäure und Äthylenglykol wurden in einem molaren Verhältnis von 1:1,67 unter Zugabe von Antimontrioxid als Polykondensationskatalysator in einer zweistufigen Veresterungskaskade kontinuierlich verestert. Dabei wurde nach der ersten Veresterungsstufe ein Wassergehalt von 0,08 Ma.-% und nach der zweiten Veresterungsstufe von 0,03 Ma.-% im Veresterungsprodukt eingestellt. Die Einstellung des Wassergehaltes erfolgte durch die Anwendung einer schrittweisen, umgekehrt proportionalen Temperaturerhöhung im Verhältnis zur Druckerniedrigung von  $47,6 \text{ K/MPa}$  von der ersten zur zweiten Veresterungsstufe gemäß folgender Beziehung:

$$\frac{|\Delta T|}{|\Delta p|} = \frac{|T_0 - T_1|}{|p_0 - p_1|} = \frac{|536 \text{ K} - 546 \text{ K}|}{|0,25 \text{ MPa (U)} - 0,04 \text{ MPa (U)}|} = \frac{|10 \text{ K}|}{|0,21 \text{ MPa}|} = 47,6 \frac{\text{K}}{\text{MPa}},$$

wobei  $T_0$  die Produkttemperatur in der ersten und  $T_1$  in der zweiten sowie  $p_0$  den Systemdruck in der ersten und  $p_1$  in der zweiten Veresterungsstufe darstellen.

Mit dem angewendeten Verhältnis von Temperaturerhöhung zu Druckerniedrigung wurde gleichzeitig in der Dampfphase ein Wassergehalt von 0,37 g/g Veresterungsprodukt, d. h. dem 463fachen, bezogen auf die Wasserkonzentration im Veresterungsprodukt, in der ersten Veresterungsstufe eingestellt. In der zweiten Veresterungsstufe betrug der Wassergehalt in der Dampfphase 0,017 g/g Veresterungsprodukt, was dem 57fachen der Wasserkonzentration im Veresterungsprodukt entsprach.

Die nach der Veresterung im Veresterungsprodukt gebundenen Hydroxylendgruppen wiesen im Mittel einen Wert von  $1098 \mu \text{ Äqu/g}$  auf.

Die Reaktionszeit in der Veresterungskaskade betrug 180 Minuten, was einem Anteil der Veresterung, bezogen auf die Gesamtreaktionszeit, einschließlich Polykondensation von 47 % entsprach.

Mit der gezielten Einstellung des Wassergehaltes und den gebundenen Hydroxylendgruppen im Veresterungsprodukt durch die Anwendung der beschriebenen Temperaturerhöhung und Druckabstufung wurde ein Veresterungsprodukt mit einem Umsatzgrad von 97 % und einem mittleren Polykondensationsgrad von  $\bar{P}_n = 7,1$  erhalten, der sich in der anschließenden Kondensation mit geringem apparativem, energetischem und materialökonomischem Aufwand zu einem qualitativ hochwertigen Polyäthylenterephthalat weiterverarbeiten ließ.

BEST AVAILABLE COPY